

QUALIDADE DO PESCADO COMERCIALIZADO EM SP: DETERMINAÇÃO DE Hg, As, Cd, Pb e Cr

ANA P.F. **OLIVEIRA**¹; MARCELO A. **MORGANO**²; LUANA C. **RABONATO**³; RAQUEL F. **MILANI**³; ORLANDO B. **SOUZA**⁴; CÁSSIA N. **MARTINS**⁴; JULIANA P. **VASCONCELLOS**⁴; EVELISE O. **TELLES**⁴; SIMONE C. **BALIAN**⁴

Nº10217

RESUMO

O consumo de peixes tem aumentado nos últimos anos, porém, ainda faltam dados sobre a presença de contaminantes inorgânicos em espécies brasileiras. Neste trabalho foram determinados arsênio total, cádmio, cromo, mercúrio total e chumbo, presentes em 240 amostras das espécies pescada (*Macrodon ancylodon*), tainha (*Mugil sp*), corvina (*Micropogonias furnieri*) e sardinha (*Sardinella brasiliensis*) comercializadas em São Paulo. As amostras foram mineralizadas em HNO₃/H₂O₂ para As, Cd, Cr e Pb, e em HNO₃/H₂SO₄/V₂O₅ para Hg. Os contaminantes inorgânicos foram determinados após a validação da metodologia usando a técnica de espectrometria de emissão atômica com acoplamento indutivo (ICP OES). Os intervalos de concentração obtidos para os elementos analisados, em mg kg⁻¹(base úmida), foram: As total (<0,04-8,63); Cd (<0,003-0,287); Cr (<0,01-0,44); Pb (<0,01-2,92) e Hg total (<0,001-0,285). Os níveis de As e Cr foram encontrados acima dos limites máximos permitidos pela legislação brasileira (1 e 0.1 mg kg⁻¹) em 67% e 7% do total das amostras, respectivamente. As espécies mais contaminadas foram sardinha (As=100%) e corvina (As=93,3%, Cr=40%, Pb=40%). Uma estimativa da contribuição do consumo de pescado na ingestão dos contaminantes inorgânicos foi calculada considerando uma pessoa adulta com 60 kg e 50 g de consumo de peixe por dia, e os valores encontrados foram comparados com a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI). O elemento As apresentou a maior contribuição na dieta: 123% e 58% da PTWI para corvina e sardinha. Os resultados obtidos permitem concluir que é importante o monitoramento da presença de contaminantes além da investigação da origem dos pescados.

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Ciências Biológicas, PUCC, Campinas – SP, ✉ anap.foli@gmail.com

² Orientador: Pesquisador, CENTRO DE CIÊNCIA E QUALIDADE DE ALIMENTOS/ITAL, Campinas-SP.

³ Colaboradora: CENTRO DE CIÊNCIA E QUALIDADE DE ALIMENTOS/ITAL, Campinas-SP.

⁴ Colaborada: Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia – USP. São Paulo, SP.

ABSTRACT

Fish consumption has been increasing in the last years; however, data regarding inorganic contaminants presence in Brazilian species are still missing. In this study, total arsenic, cadmium, chromium, total mercury, and lead contents in 240 fish samples of hake (*Macrodon ancylodon*), mullet (*Mugil* sp), croaker (*Micropogonias furnieri*) and sardine (*Sardinella brasilienses*) species marketed in São Paulo (Brazil) were determined. Samples were mineralized in $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ for As, Cd, Cr and Pb, and in $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ for Hg. Inorganic contaminants were determined after methodology validation by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES); and for Hg, an ICP-coupled hydride generator was used. Concentration ranges for elements analyzed in mg kg^{-1} (wet base) were: Total As (<0,04-8,63); Cd (<0,003-0,287); Cr (<0,01-0,44); Pb (<0,01-2,92); and total Hg (<0,001-0,285). As and Cr levels above maximum limits allowed by Brazilian law were observed (1 and 0.1 mg kg^{-1}) in 67% and 7% of total samples studied, respectively. The most contaminated species were sardine (As = 100%) and croaker (As=93,3%, Cr=40%, Pb=40%). An estimation of As, Cd, Pb, and Hg weekly intake was calculated considering an adult person with 60 kg and a 50 g consumption of fish per day, with As element presenting the highest contribution on diets reaching 123% and 58% of provisional tolerable weekly intake (PTWI) for croaker and sardine. The results indicate that it is important to monitor the presence of contaminants besides the fish origin investigation.

1. INTRODUÇÃO

O pescado é um alimento completo, capaz de proporcionar ao organismo todas as substâncias necessárias, apresentando uma excelente composição de aminoácidos, vitaminas e sais minerais, além de ser rico em ácidos graxos $\omega 3$ e $\omega 6$ [1].

Por possuir um alto teor protéico, além de vários micronutrientes essenciais para a saúde humana, o peixe é um alimento de grande valor nutricional. Porém ao mesmo tempo em que o pescado é um valioso aliado na nutrição humana, pode ser também um produto de alto risco para a saúde, se estiver contaminado por compostos danosos [2].

Os contaminantes inorgânicos em sua maioria não têm efeitos benéficos ao homem e seus mecanismos homeostáticos ainda não são totalmente conhecidos. A toxicidade e os efeitos deletérios ao organismo humano destes contaminantes são função da concentração destes metais e da exposição crônica em pequenas doses, podendo causar efeitos adversos ao homem quando presentes na dieta [3]. Arsênio, cádmio,

mercúrio e chumbo estão entre os metais que podem estar bem distribuídos no meio ambiente. A contaminação por metais no ambiente, como nos solos, cursos d'água e alimentos produzidos próximos a áreas contaminadas, pode colocar em risco o ecossistema e a cadeia trófica [4].

Com a ascensão do mercado pesqueiro, o desenvolvimento da investigação sobre a qualidade do produto a ser consumido é necessário. Assim, este projeto teve por objetivo a determinação de Hg total, As total, Cd, Pb, Cr nas espécies pescada, tainha, corvina e sardinha, comercializadas na CEAGESP, usando a técnica de ICP OES.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de pescados foram adquiridas na CEAGESP/SP, na condição do produto fresco, homogeneizadas e armazenadas em freezer a menos -16 °C até o momento das análises. A seleção das espécies deste estudo levou em consideração o volume de vendas (t/ano). As coletas foram feitas com 120 amostras no período de inverno (junho a agosto) e 120 amostras no período de verão (dezembro a março), sendo 30 amostras para cada espécie por época de coleta, respectivamente: Pescada (*Macrodon ancylodon*), tainha (*Mugil sp*), corvina (*Micropogonias furnieri*) e sardinha (*Sardinella brasilienses*).

Para a determinação de As, Cd, Cr e Pb, 1,0 g da amostra foi mineralizada com HNO₃/H₂O₂ em bloco digestor a 120°C e para Hg, 1,0 g da amostra foi mineralizada com HNO₃/H₂SO₄/V₂O₅ e KMNO₄ a 90°C em banho-maria. Os contaminantes inorgânicos foram determinados usando um ICP OES e para Hg foi utilizado um gerador de hidretos acoplado ao ICP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os contaminantes inorgânicos As, Cd, Cr, Pb e Hg presente no pescado, nas duas épocas de coletas, estão descritos na Tabela 1.

No Brasil, os níveis máximos permitidos de contaminantes químicos em alimentos para peixe e produtos de peixe [5] são: As: 1,0 mg kg⁻¹; Cd: 1,0 mg kg⁻¹; Cr: 0,1 mg kg⁻¹; Pb: 2,0 mg kg⁻¹; e Hg: 0,5 mg kg⁻¹ (exceto peixes predadores) e 1,0 mg kg⁻¹ (para predadores).

Para as amostras analisadas foram encontrados níveis de As acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira (1,0 mg kg⁻¹) [6] em todas as espécies, com destaque para 100% das amostras de sardinha. Os elementos Cr e Pb foram encontrados

na espécie corvina com valores acima do máximo permitido pela legislação nacional, em 40% das amostras. Para a espécie pescada foram encontrados níveis de Cr acima do permitido pela legislação, em 13,3% das amostras coletadas no período de inverno de 2009 e nenhuma no verão de 2010. Para os elementos Cd e Hg não foram encontrados níveis acima da legislação nas amostras estudadas.

TABELA 1. Resultados obtidos para os contaminantes inorgânicos presentes no pescado coletado, no período de inverno (junho a agosto 2009) e de verão (janeiro a março de 2010), na CEAGESP em São Paulo.

Contaminantes Inorgânicos (mg kg ⁻¹ , peso úmido)							
Espécie	Época		Arsênio	Cádmio	Crômio	Chumbo	Mercúrio
Pescada (<i>Macrodon ancylodon</i>) (N=60)	Inverno	Média+DP	0,58±0,40	0,007±0,006	0,06±0,03	0,14±0,10	0,023±0,099
		Intervalo	<0,04-1,70	<0,003-0,019	0,03-0,12	<0,01-0,44	0,014-0,042
	Verão	Média+DP	0,92±0,43	0,008±0,007	0,04±0,02	0,19±0,12	0,043±0,025
		Intervalo	<0,04-1,70	<0,003-0,031	0,01-0,09	<0,01-0,05	<0,001-0,099
Tainha (<i>Mugil spp</i>) (N=60)	Inverno	Média+DP	0,76±0,42	0,009±0,004	0,04±0,01	0,12±0,07	0,012±0,007
		Intervalo	<0,04-1,67	<0,003-0,019	0,02-0,07	<0,01-0,30	0,004-0,037
	Verão	Média+DP	0,77±0,61	0,010±0,007	0,04±0,03	0,13±0,08	0,002±0,002
		Intervalo	<0,04-2,92	<0,003-0,029	<0,01-0,10	<0,01-0,28	<0,001-0,008
Corvina (<i>Micropogonias furnieri</i>) (N=60)	Inverno	Média+DP	3,98±2,22	0,097±0,099	0,15±0,15	1,12±1,12	0,042±0,051
		Intervalo	0,63-8,63	<0,003-0,287	<0,01-0,44	0,07-2,92	0,004-0,285
	Verão	Média+DP	2,34±1,59	0,012±0,009	0,04±0,03	0,15±0,10	0,052±0,042
		Intervalo	0,23-5,84	<0,003-0,033	<0,01-0,13	<0,01-0,43	0,014-0,139
Sardinha (<i>Sardinella brasiliensis</i>) (N=60)	Inverno	Média+DP	2,70±0,58	0,019±0,006	<0,01	0,11±0,11	0,019±0,011
		Intervalo	1,44-3,74	0,008-0,031	<0,01	<0,01-0,30	0,008-0,056
	Verão	Média+DP	2,30±0,51	0,013±0,009	0,03±0,02	0,12±0,09	0,016±0,008
		Intervalo	1,31-3,64	<0,003-0,029	<0,01-0,12	<0,01-0,29	<0,001-0,031

Para os elementos As, Cd, Pb e Hg total foram realizados o cálculo de contribuição do consumo do pescado na estimativa de ingestão semanal desses contaminantes com base nos valores de PTWI (*provisional tolerable weekly intake*) estabelecidos pelo JECFA [6]. Nos cálculos de estimativa de ingestão foi considerado o consumo de 50g de peixe/dia, peso corpóreo de 60 kg para adultos e os valores da média de cada contaminante inorgânico encontrado nas 60 amostras de uma mesma espécie (Tabela 2).

Analisando a Tabela 2, verifica-se que o contaminante que mais contribuiu para alcançar o valor de PTWI foi o As na espécie Corvina, atingindo 123% do PTWI. Para os elementos Cd, Pb e Hg, nas espécies analisadas os valores não excederam a PTWI.

TABELA 2. Ocorrência dos contaminantes inorgânicos, estimativa de ingestão semanal e porcentagem do PTWI estimada para o consumo de uma porção diária de 50g de pescado.

Espécie	N ^c	Ocorrência Média do Contaminante (mg/kg)	Estimativa de Ingestão Semanal (µg/kg peso corpóreo ^a)	% do PTWI ^b
Pescada (<i>Macrodon ancylodon</i>)	60	As= 0,75	4,37	29
		Cd= 0,01	0,058	0,8
		Pb= 0,168	0,98	4
		Hg= 0,033	0,193	4
Corvina (<i>Micropogonias furnieri</i>)	60	As= 3,16	18,4	123
		Cd= 0,05	0,29	4
		Pb= 0,63	3,68	15
		Hg= 0,05	0,29	6
Tainha (<i>Mugil ssp</i>)	60	As= 0,77	4,49	30
		Cd= 0,01	0,058	0,8
		Pb= 0,12	0,7	3
		Hg= 0,01	0,058	1
Sardinha (<i>Sardinella brasiliensis</i>)	60	As= 2,50	14,6	58
		Cd= 0,02	0,1	0,5
		Pb= 0,11	0,2	0,7
		Hg= 0,02	0,1	0,4

^a Peso Adultos (maiores de 17 anos): 60 kg. ^b PTWI para As = 15 µg kg⁻¹ peso corpóreo semana⁻¹; para Cd = 7 µg kg⁻¹ peso corpóreo semana⁻¹; para Pb = 25 µg kg⁻¹ peso corpóreo semana⁻¹; para Hg total = 5 µg kg⁻¹ peso corpóreo semana⁻¹. ^c N= número de amostras.

4. CONCLUSÃO

Os dados obtidos nesse estudo permitem concluir que para as espécies pescada (*Cynosion acoupa*), tainha (*Mugil sp*), corvina (*Micropogonias furnieri*) e sardinha (*Sardinella brasilienses*), existem ocorrência de contaminação por metais pesados. O contaminante As foi o elemento que apareceu em maior número de amostras, sendo encontrado acima do limite máximo permitido pela legislação nacional em 100% das amostras da espécie sardinha e em menor quantidade nas espécies corvina, tainha e pescada. Os contaminantes As, Cr e Pb foram encontrados em níveis mais elevados no período de inverno do que no período de verão para as amostras da espécie corvina, indicando provável acúmulo desses contaminantes no período de inverno. Os resultados obtidos para os contaminantes inorgânicos mostraram que os elementos que mais contribuem para atingir o valor da ingestão semanal tolerável provisória são o arsênio e o chumbo na espécie corvina. O estudo aponta para a necessidade de monitoramento constante da contaminação do pescado nacional, exigindo também uma investigação

para se identificar as origens da contaminação, a partir de suas respectivas áreas de captura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOURA FILHO, L.G.M. de; MENDES, E.S.; SILVA, R.P.P. e; GÓES, L.M.N. de B.; VIEIRA, K.P.B. de A. & MENDES, P. de P. Enumeração e pesquisa de *Vibrio* spp. e coliformes totais e termotolerantes em sashimis de atum e vegetais comercializados na região metropolitana do Recife, Estado de Pernambuco. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá, v. 29, n. 1, p. 85-90, 2007.
- [2] MANTOVANI, D. M. B. **Contaminantes inorgânicos na cadeia produtiva do pescado**. IN: I SIMPÓSIO DE CONTROLE DO PESCADO: QUALIDADE E SUSTENTABILIDADE, 2005
- [3] LEBLANC, J.C.; MALMAURET, L.; GUÉRIN, T.; BORDET, F.; BOUSIER, B.; VERGER, P. Estimation of the dietary intake of pesticide residues, lead, cadmium, arsenic and radionuclides in France. **Food Additives and Contaminants**, vol. 17, p. 925-932, 2000.
- [4] KEVAN, P. G. Pollinators as bioindicators of the state of the environment: species, activity and diversity. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.74, p. 373-393, 1999.
- [5] BRASIL. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 de agosto de 1998.
- [6] WHO (World Health Organization), 1996. *Health criteria other supporting information*. In: Guidelines for Drinking Water Quality, vol. 2, second ed. Geneva, pp. 31-338

AGRADECIMENTOS

Ao MAPA-SDA/CNPq e PIBIC pelo apoio financeiro e à toda equipe do Laboratório de Inorgânicos do CCQA/ITAL.